

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-027237

(43)Date of publication of application : 30.01.1996

(51)Int.Cl.

C08F297/08

(21)Application number : 06-162405

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 14.07.1994

(72)Inventor : SUGANO TOSHIHIKO  
TAYANO TAKAO

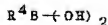
## (54) PRODUCTION OF PROPYLENE BLOCK COPOLYMER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject copolymer excellent in impact resistance without causing problems such as occurrence and aggregation of fine particles and adhesion to a reactor by polymerizing propylene with a specific comonomer using a specific catalyst and again carrying out polymerization in the presence of the resultant polymer and the catalyst.

CONSTITUTION: Propylene is polymerized with ethylene or a 4-20C  $\alpha$ -olefin as comonomers so that a molar ratio of propylene to the comonomers becomes (0/100) to (80/20) in the presence of a catalyst composed of (A) a transition metal compound of the groups IVB to VIB having  $\pi$ -conjugated 5-membered ring ligand and (B) a catalyst consisting of a compound as a reactional product of a compound of the formula (R<sub>4</sub> is a 1-10C hydrocarbon residue) with an organoaluminum compound, alumoxane, a Lewis acid and an ionic compound, and polymerization is again carried out in the presence of the resultant polymer (PA) and the catalyst and a propylene copolymer (PB)

having  $\leq 10$ wt.% of comonomer content is produced and a block copolymer whose weight ratio of PA to PB is (5/95) to (70/30) is formed to provide the objective copolymer.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-27237

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 1 月 30 日

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 0 8 F 297/08識別記号 序内整理番号  
MRH

F 1

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平6-162405	(71) 出願人	000008968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成 6 年 (1994) 7 月 14 日	(72) 発明者	菅 野 利 彦 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(72) 発明者	田谷野 幸 夫 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 佐藤 一雄 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 プロピレンブロック共重合体の製造法

(57) 【要約】

【目的】 耐衝撃性の高いプロピレンブロック共重合体を微粒子の発生、反応器への付着等を伴わずに製造する。

【構成】 下記 A および B からなる触媒の作用下、特定重合工程 (1) 及び (2) を実施して、5/95 ~ 70/30 (工程 (1) / 工程 (2)) のプロピレンブロック共重合体を得る。

A : 特定遷移金属化合物。

B : アルモキサン、アルキルボロン酸と有機 A 1 との反応物、ルイス酸、又はイオン性化合物。

工程 (1) : プロピレンと特定モノマーとを 0/100 ~ 80/20 で共重合させる工程。

工程 (2) : 特定モノマー 10 wt % 以下のプロピレン重合体を生成させる工程。

(2)

特開平8-27237

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記の成分(A)および(B)からなる触媒の存在下、下記の重合工程(1)を実施し、次いで、上記触媒ならびに重合工程(1)による重合体の存在下に、下記の重合工程(2)を実施して、重合工程(1)で生成する重合体と重合工程(2)で生成する重合体との重合比が5/95〜70/30であるブロック共重合体を製造することを特徴とする、プロピレンブロック共重合体の製造法。

成分(A)

π共役五員環配位子を有するIVB〜VIB族遷移金属化合物。

成分(B)

下記の成分(i)〜(iv)の化合物群から選ばれた少なくとも一種の化合物。

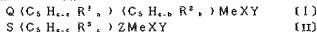
成分(i) アルモキゲン。

成分(ii)

【化1】



【ここで、 $R^4$ は、炭素数1〜10の炭化水素類基を表す



【ここで、Qは二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基を、Sは共役五員環配位子と2基を架橋する結合性基を、Meは周期律表IVB〜VIB族遷移金属を、XおよびYは、それぞれ独立して、水素、ハロゲン基、炭素数1〜20の炭化水素基、炭素数1〜20のアルコキシ基、アルキルアミ基、炭素数1〜20のリン含有炭化水素基または炭素数1〜20のケイ素含有炭化水素基を、Zは酸素、イオウ、炭素数1〜20のアルコキシ基、炭素数1〜20のチオアルコキシ基、炭素数1〜40のケイ素含有炭化水素基、炭素数1〜40の窒素含有炭化水素基または炭素数1〜40のリン含有炭化水素基を示す。 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ独立して、炭素数1〜20の炭化水素基、ハロゲン基、アルコキシ基、ケイ素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基またはホウ素含有炭化水素基を示す。a、b、cは、隣接する2個の $R^1$ または2個の $R^2$ または2個の $R^3$ がそれぞれ結合して環を形成しているもよい。a、bおよびcは0≦a≦4、0≦b≦4、0≦c≦4を満たす整数である。】

【請求項3】一般式(I)または(II)の遷移金属化合物が、それを用いて請求項1の重合工程(1)および重合工程(2)の両工程を実施したときに、プロピレンブロック共重合体のキシレン不溶部(23℃)の[η]が0.85以上のアインタックホリプロピレンを与える化合物である。請求項2に記載のプロピレンブロック共重合体の製造法。

【請求項4】成分(A)および(B)からなる触媒が、

2

\*わす)の化合物と有機アルミニウム化合物との反応生成物。

成分(m) ルイス酸。

成分(n) イオン性化合物。

重合工程(1)

プロピレンと、エチレンおよび炭素数4〜20のα-オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも一種のコモノマーとを、プロピレンと該コモノマーとの重合比(モル比)が0/100〜80/20の割合となるように重合させる工程。

10 重合工程(2)

プロピレンの結晶性単独重合体、またはプロピレンと、エチレンおよび炭素数4〜20のα-オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも一種のコモノマーとの、該コモノマー含量が10重量%以下(重合工程(2)による重合体基準)であるプロピレン共重合体、を重合させる工程。

【請求項2】成分(A)が、下記一般式(I)または(II)で表わされる遷移金属化合物である。請求項1に記載のプロピレンブロック共重合体の製造法。

20

該成分(A)および(B)を微粒子状担体(成分(C))に担持させたものである。請求項1〜3のいずれか一項に記載のプロピレンブロック共重合体の製造法。

【請求項5】重合工程(1)および(2)を、実質的に気相下で行う。請求項1〜4のいずれか一項に記載のプロピレンブロック共重合体の製造法。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】(発明の背景)

【産業上の利用分野】本発明は、プロピレンブロック共重合体の製造法に関する。詳しくは、本発明は、得られる共重合体の分子性状並びに力学特性の改善されたプロピレンブロック共重合体の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】結晶性ポリプロピレンは、剛性および耐熱性に優れた特性を有する反面、耐衝撃強度、特に低温における耐衝撃強度、が弱という問題があった。

40

【0003】この点を改良する方法として、プロピレンとエチレンまたはその他のオレフィンとを段階的に重合させてブロック共重合体を生成させる方法、すなわちケミカルブレンドによる方法、はすでに公知である(特公昭43-11230号、特公昭44-16668号、特公昭44-20621号、特公昭49-24593号、特公昭49-30264号、特開昭48-25781号、特開昭50-115296号、特開昭53-35789号、特開昭54-110072号公報など)。しかしながら、耐衝撃成分となるゴム状重合体を製造すべ

(3)

特開平8-27237

3

くプロピレンとエチレンを二段もしくは多段で重合させた場合は、耐衝撃性が改良される。生成物は共重合部分を占むため、低結晶性の重合体が大量に副生するという問題が生じる。

【0004】一般的に、このようなブロック共重合体の衝撃強度を向上させるためにゴム状重合体の生成割合を増加させることが行なわれているが、それにもなって副生成物の増加や重合体粒子の間の付着、装置内壁への付着などが生じて、ポリマー製造装置の安定な長期連続運転が困難となることが多い。

【0005】一方、従来の立体規則性ポリプロピレンのブロック共重合体を製造するには、一般にTICl<sub>3</sub>固体成分、あるいはマグネシウム、チタンおよびハロゲン必須として含有する固体成分が用いられるが、これらの触媒により得られるプロピレン/エチレン共重合体は、通常、共重合の均一性が低く、共重合性比(r<sub>1</sub>, r<sub>2</sub>)が1.5以上の値を示すのが普通である。そのため、この触媒によって引き続いて行なわれる後段でゴム状共重合体の生成割合を増加させても、衝撃強度の改良が不十分な場合がある。その改良のために、台目的的な触媒を選んで共重合の均一性がすぐれたゴム状重合体を別途製造してこれをブレンドする提案がなされている(特開昭51-136735号、同58-222132号、同61-12742号、同63-150343号各公報)。

【0006】しかし、このような均一性が良好なゴム状重合体をブレンドする手法は、そのようなゴム状共重合体が高価である上にそれをブレンドする操作が必要であるという問題点を抱えている。

【0007】また、従来の多段重合は正常は二段重合であるところ、ゴム状重合体の製造を前段、後段のいずれで実施してもよいとされているようであるが、各提案の実施例をみるとゴム状重合体の製造は後段で実施されている。ゴム状重合体の製造が後段で行なわれていることは、まことにもっともなことである。何故ならば、チタン含有固体触媒成分を使用する重合、所謂チタナー重合、では、ゴム状重合体の製造を前段で実施すると、ゴム状重合体が触媒の均一分散を防げたり、ゴム状重合体の最終ブロック共重合体中に均一分散しなかりたりして、所期の耐衝撃性重合体を事実上製造できないからである。

【0008】最近、低溫耐衝撃強度を改良する目的で、メタロセン系触媒を用いて、前段を溶状プロピレン下で結晶性ポリプロピレンを製造し、後段でプロピレンとエチレンあるいは炭素数4〜20のα-オレフィンと共重合させる提案がなされている(EP-433989号、EP-433990号各明細書)、特開平4-11405(号公報)。しかし、これらの提案では、低溫耐衝撃性は改良されるもの、微粒子ポリマーが発生する他、後段の重合体を増やすと粒子の凝集や反応器壁への付着が発

4

生するため安定した共重合体を製造することは難しいようである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来技術の問題点、すなわち均一性の良好なゴム状共重合体をブレンドすることなく、また、微粒子の発生や粒子の凝集、反応器壁への付着をひきおこさずに、耐衝撃性の改良されたプロピレンブロック共重合体を製造することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

【発明の概要】

<要旨>本発明は、ポリプロピレンの高融性をあまり低下させることなく、充分な耐衝撃性を有するプロピレンブロック共重合体を二段重合法によって製造すべく、特定の触媒の使用ならびにゴム状重合体成分の製造を前段工程で実施すること、を主要な特徴とするものである。

【0011】従って、本発明によるプロピレンブロック共重合体の製造法は、下記の成分(A)および(B)からなる触媒の存在下に、下記の重合工程(1)を実施し、次いで、上記触媒ならびに重合工程(1)による重合体の存在下に、下記の重合工程(2)を実施して、重合工程(1)で生成する重合体と重合工程(2)で生成する重合体との重合比が9/95〜70/30であるブロック共重合体を製造すること、を特徴とするものである。

成分(A)

α共役五員環置位子を有するIVB〜VIB族遷移金属化合物。

成分(B)

下記の成分(i)〜(iv)の化合物群から選ばれた少なくとも一種の化合物。

成分(i) アルモキシラン。

成分(ii)

【0012】

【化2】



【ここで、R<sup>d</sup>は、炭素数1〜10の炭化水素残基を表わす】の化合物と有機アルミニウム化合物との反応生成物。

成分(iii) ルイス酸。

成分(iv) イオン性化合物。

【0013】重合工程(1)

プロピレンと、エチレンおよび炭素数4〜20のα-オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも一種のモノマーとを、プロピレンと該モノマーとの重合比(モル比)が0/100〜80/20の割合となるように重合させる工程。

【0014】重合工程(2)

(4)

特開平8-27237

5

プロピレンの結晶性単独重合体、またはプロピレンと、エチレンおよび炭素数4〜20の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも一種のコモノマーとの、該コモノマー含量が10重量%以下(重合工程(2)による重合体基準)であるプロピレン共重合体、を重合させる工程。

【0015】<効果>本発明によれば、耐衝撃性の改良されたプロピレンブロック共重合体が、微粒子の発生や粒子の凝集、反応器への付着等の問題を起こさずに得ることができ。

【0016】本発明によるこの効果は、特定の触媒、すなわち代表的な所謂「メタロセン触媒」、を使用する二段重合においてゴム状重合体を形成させる工程を前段重合において行うことに主として負うと解されるが、ゴム状重合体の製造を前段工程で行なっても、チグラー重合の場合に認められた問題点が無いばかりでなく、メタロセン触媒使用の場合に認められた問題点が解決されたことは悪いがけなかったことといえよう。

(4)

6

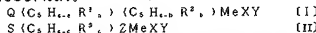
\*【0017】【発明の具体的説明】

【触媒】本発明のプロピレンブロック共重合体の製造に使用する触媒は、成分(A)および成分(B)からなるものである。ここで、「からなる」とは、成分(A)および成分(B)の他に、本発明の効果を損ないない限りにおいて、目的の任意の成分を共存させて使用する場合を含むものである。

<成分(A)>成分(A)は、 $\pi$ 共役五員環配位子を少なくとも1個有する局所遷移金属IVB〜VIB族遷移金属化合物である。このような遷移金属化合物それ自身およびそれをオレフィン重合用触媒成分として使用することは既に知られていて、本発明でも目的の任意の化合物を対象とすることができる。

【0018】成分(A)として好ましい化合物は、下記一般式【I】あるいは一般式【II】で表わされる遷移金属化合物である。

【0019】



【ここで、Qは二つの共役五員環配位子を架橋する結合性基を、Sは共役五員環配位子と2番を架橋する結合性基を、Meは局所遷移金属IVB〜VIB族遷移金属を、XおよびYは、それぞれ独立して、水素、ハロゲン基、炭素数1〜20の炭化水素基、炭素数1〜20のアルコキシ基、アルキルアミド基、炭素数1〜20のリン含有炭化水素基または炭素数1〜20のケイ素含有炭化水素基を、Zは酸素、イオウ、炭素数1〜20のアルコキシ基、炭素数1〜20のチオアルコキシ基、炭素数1〜40のケイ素含有炭化水素基、炭素数1〜40の窒素含有炭化水素基または炭素数1〜40のリン含有炭化水素基を示す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ独立して、炭素数1〜20の炭化水素基、ハロゲン基、アルコキシ基、ケイ素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基または水素含有炭化水素基を示す。また、隣接する2個のR<sup>1</sup>または2個のR<sup>2</sup>または2個のR<sup>3</sup>がそれぞれ結合して環を形成していてもよい。a、bおよびcは0 ≤ a ≤ 4、0 ≤ b ≤ 4、0 ≤ c ≤ 4を満足する整数である。】

2個の共役五員環配位子の間を架橋する結合性基Qおよび共役五員環配位子と2番とを架橋する結合性基Sは、具体的に、たとえば下記のとおりのものである。

【0020】(イ)低級アルキレン、またはその低級アルキル基(好ましくはC<sub>1</sub>程度まで)またはフェニル置換誘導体、あるいはシクロアルキレン基、好ましくはメチレン基、エチレン基、イソプロピレン基(すなわちジメチルメチレン基)、フェニルジメチルメチレン基、ジフェニルメチレン基、シクロヘキシル基、(ロ)シリレン基ないしオリゴシリレン基、あるいはその低級アルキル(好ましくはC<sub>1</sub>程度まで)またはフェニル置換誘導

体、好ましくはシリレン基、ジメチルシリレン基、フェニルメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、ジシリレン基、テトラメチルシリレン基等、(ハ)ゲルマニウム、リン、窒素、ホウ素あるいはアルミニウムを含む炭化水素基(具体的に(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ge基、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ge基、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P基、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P基、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N基、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N基、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>B基、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>B基、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>B基、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>B基等)等である。好ましくはアルキレン基およびシリレン基である。なお、2個のQまたはS基の両結合手間の距離は、その炭素数の如何にかかわらず、QまたはSが鎖状の場合に4原子程度以下、枝中3原子以下、であることが、QまたはSが環状基を有するものである場合は当該環状基+2原子程度以下、枝中当該環状基のみであることが、それぞれ好ましい。従って、アルキレンの場合はエチレンおよびイソプロピリデン(結合手間の距離はそれぞれ2原子および1原子)が、シクロアルキレンの場合はシクロヘキシル(結合手間の距離がシクロヘキシル基のみ)が、アルキルシリレンの場合はジメチルシリレン(結合手間の距離が1原子)が、それぞれ好ましい。

【0021】上記一般式において、(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>1</sup>, ...)、(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>2</sup>, ...)および(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>3</sup>, ...)で表わされる共役五員環配位子は、それぞれ別個に定義されているけれども、a、bおよびc、ならびにR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>の定義そのものは同じであるから(詳細後記)、この三つの共役五員環配位子は同一でも異なってもよいことにはなうまでもない。

【0022】この共役五員環基の一つの具体例は、a = 0 (あるいはb = 0、c = 0)のシクロペンタジエニル

(5)

特開平8-27237

7

基（架橋基QあるいはS以外の置換基のない）である。この共役五員環基が $a \neq 0$ （あるいは $b \neq 0$ ,  $c \neq 0$ ）であって置換基を有するものである場合、 $R^1$ （あるいは $R^2$ ,  $R^3$ ）の一つの具体例は、炭化水素基（ $C_1 \sim C_{10}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_{10}$ ）であるが、この炭化水素基は一価の基としてシクロペンタジエニル基と結合していても、またこれが複数個存在するときにその2個がそれぞれ $\omega$ -端で相互に結合してシクロペンタジエニル基の一部と共に環を形成していてもよい。後者の代表例は、 $R^1$ （あるいは $R^2$ ,  $R^3$ ）が当該シクロペンタジエニル基の二重結合を共有して環合六員環を形成しているもの、すなわちこの共役五員環基がインデニル基またはフルオレニル基であるものである。すなわち、この共役五員環基の代表例は、置換または非置換の、シクロペンタジエニル基、インデニル基およびフルオレニル基である。

【0023】 $R^1$ ,  $R^2$  および  $R^3$  は、それぞれ、上記の $C_1 \sim C_{10}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基の外に、ハロゲン基（たとえば、フッ素、塩素、臭素）、アルコキシ基（たとえば、 $C_1 \sim C_{10}$ のもの）、ケイ素含有炭化水素基（たとえば、ケイ素原子を $-S_1(R)$ （ $R'$ ）（ $R''$ ）の形で含む炭素数1~24程度の基）、リン含有炭化水素基（たとえば、リン原子を $-P(R)$ （ $R'$ ）の形で含む炭素数1~18程度の基）、窒素含有炭化水素基（たとえば、窒素原子を $-N(R)$ （ $R'$ ）の形で含む炭素数1~18程度の基）あるいはホウ素含有炭化水素基（たとえば、ホウ素原子を $-B(R)$ （ $R'$ ）の形で含む炭素数1~18程度の基）である。a（あるいはb, c）が2以上であって $R^1$ （あるいは $R^2$ ,  $R^3$ ）が複数個存在するときは、それらは同一でも異なってもよい。

【0024】a, bおよびcは、 $0 \leq a \leq 4$ ,  $0 \leq b \leq 4$ ,  $0 \leq c \leq 4$ を満たす整数である。

【0025】Meは周期律表IVB~VIB族遷移金属、好ましくはチタン、ジルコニウムおよびハフニウムである。特に、チタンおよびジルコニウムが好ましい。

【0026】Zは、（イ）酸素（-O-）、イオウ（-S-）、（ロ）炭素数1~20、好ましくは1~10のアルコキシ基、（ハ）炭素数1~20、好ましくは1~12のチオアルコキシ基、（ニ）炭素数1~40、好ましくは1~18のケイ素含有炭化水素基、（ホ）炭素数1~40、好ましくは1~18の窒素含有炭化水素基、（ヘ）炭素数1~40、好ましくは1~18のリン含有炭化水素基であり、Z基の一部が結合性基であるS基と結合しているものである。

【0027】XおよびYは、各々水素、ハロゲン基、炭素数1~20、好ましくは1~10の炭化水素基、炭素数1~20、好ましくは1~10のアルコキシ基、アルキルアミノ基、炭素数1~20、好ましくは1~12のリン含有炭化水素基（具体的には、たとえばジフェニル

8

ホスフィン基）、あるいは炭素数1~20、好ましくは1~12のケイ素含有炭化水素基（具体的には、たとえばトリメチルシリル基、ビス（トリメチルシリル）メチル基）である。XとYとは同一でも異なってもよい。これらのうちハロゲン基、炭化水素基およびアルキルアミノ基が好ましい。

【0028】Meがジルコニウムである場合のこの遷移金属化合物の具体例は、下記の通りである。

【0029】（イ）アルキレン基で架橋した五員環置換配位子を2個有する遷移金属化合物、例えば（1）メチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、（2）エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、（3）エチレンビス（インデニル）ジルコニウムモノハイドライドモノクロリド、（4）エチレンビス（インデニル）メチルジルコニウムモノクロリド、（5）エチレンビス（インデニル）ジルコニウムモノメトキシドモノクロリド、（6）エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジエトキシド、（7）エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジメチル、（8）エチレンビス（4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、（9）エチレンビス（2-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（10）エチレンビス（2-エチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（11）エチレンビス（2, 4-ジメチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（12）エチレンビス（2-メチル-4-フェニルインデニル）ジルコニウムジクロリド、（13）エチレンビス（2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド、（14）エチレン（2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）（3', 5'）ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、（15）エチレン（2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル）（3'-tert-ブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、（16）エチレン（2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル）（2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、（17）イソプロピリデンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、（18）イソプロピリデン（2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）（3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、（19）イソプロピリデン（2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル）（3'-tert-ブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、（20）メチレン（シクロペンタジエニル）（3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、（21）メチレン（シクロペンタジエニル）（3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、（22）メチレン（シクロペンタジエニル）（3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）（3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、（23）メチレン（シクロペンタジエニル）（3, 4-ジメチル







(8)

特開平8-27237

$(C_2H_5)_2 - OSO_2CF_3$ ;  
 $Z : >N-t-Bu, >N-(C_6H_5), >N-C_6H_4, >N-C_6H_4, >N-C_6H_4H_2, <成分(B)>$ 成分(B)は、下記の成分(i)~(iv)の化合物群から選ばれた少なくとも二種の化合物である。したがって、本発明の成分(B)は、これらの基化合物群から選ばれた単一種類の化合物の外に、任意の成分群内または群間から選択された二種類以上の化合物が共存する場合は群間を排除しない。

## 成分(i)

成分(i)は、アルモキサンである。アルモキサンは一種類のトリアルキルアルミニウムまたは二種類以上のトリアルキルアルミニウムと水との反応により得られる生成物である。具体的には、一種類のトリアルキルアルミニウムから得られるメチルアルモキサン、エチルアルモキサン、ブチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン等、および二種類のトリアルキルアルミニウムと水から得られるメチルエチルアルモキサン、メチルブチルアルモキサン、メチルイソブチルアルモキサン等が例示される。

【0038】本発明では、これらのアルモキサンを複数種併用することも可能であり、またアルモキサンとトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド等の他のアルキルアルミニウムとを併用することも可能である。

【0039】また、二種類のアルモキサンあるいは一種類のアルモキサンと他の有機アルミニウム化合物とを反応させることにより、変成されたアルモキサンを用いることも可能である。

【0040】これらの中で好ましいものは、メチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン、メチルイソブチルアルモキサンおよびこれらのアルモキサンとトリアルキルアルミニウムの混合物である。特に好ましいのは、メチルアルモキサンおよびメチルイソブチルアルモキサンである。

【0041】プロピレンの重合には、このうちでも特に $^{11}A-1M-R$ の測定でのケミカルシフトが $16.0 \sim 25.0$  ppmの間に位置し、領域が $3.0 \sim 0.0$  Hz以上の値を示す特徴を有するメチルイソブチルアルモキサンが好ましい。

【0042】これらのアルモキサンは、公知の様々な条件下に調製することができる。具体的には以下の様な方法が例示される。

【0043】(イ) トリアルキルアルミニウムとトルエン、ベンゼン、エーテル等の適当な有機溶剤を用いて直接水と反応させる方法。(ロ) トリアルキルアルミニウムと結晶水を有する塩水和物、例えば硫酸銅、硫酸アルミニウムの水合物と反応させる方法。(ハ) トリアルキルアルミニウムとシリカゲル等に含浸させた水分

(8)

14

とを反応させる方法、(ニ) トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを混合し、トルエン、ベンゼン、エーテル等の適当な有機溶剤を用いて直接水と反応させる方法。(ホ) トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを混合し、結晶水を有する塩水和物、例えば硫酸銅、硫酸アルミニウムの水合物と加熱反応させる方法、(ヘ) シリカゲル等に水分を含浸させ、トリイソブチルアルミニウムで処理した後、トリメチルアルミニウムで追加処理する方法、(ト) メチルアルモキサンおよびイソブチルアルモキサンを公知の方法で合成し、これら二成分を所定量混合し、加熱反応させる方法。

## 成分(ii)

成分(ii)は、下記の成分(a)と成分(b)との反応生成物である。

【0044】成分(a)は、一般式

【0045】

【化3】



20

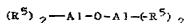
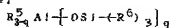
で表わされるアルキルボロン酸である(ここで、 $R^4$ は、炭素数1~10、好ましくは1~6、の炭化水素残基を表わす)。成分(a)の具体例としては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、 $n$ -プロピルボロン酸、 $n$ -ブチルボロン酸、 $i$ -ブチルボロン酸、 $n$ -ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3、5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸および3、5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸、等がある。これらのうちで好ましいものは、メチルボロン酸、エチルボロン酸、 $n$ -ブチルボロン酸、 $i$ -ブチルボロン酸、3、5-ジフルオロフェニルボロン酸およびペンタフルオロフェニルボロン酸等である。さらに好ましいものは、メチルボロン酸、エチルボロン酸、ブチルボロン酸である。

【0046】上記の成分(a)と反応させて成分(ii)を生成する成分(b)は、有機アルミニウム化合物である。

【0047】そのような成分(b)の好ましい具体例としては、一般式 $R^5_3Al$ 、 $AlX$ 、または

【0048】

【化4】



で表わされるものである(但し、 $R^5$ は炭素数1~10、好ましくは1~6、の炭化水素残基を、 $X$ は水素またはハロゲン基を、 $R^6$ は水素、ハロゲンまたは炭素数

特開平8-27237

(9)

15

1~10、好ましくは1~8、の炭化水素残基を、 $q$ は  $0 \leq q < 3$ を、それぞれ表す)。

【0049】成分(b)の具体的には、(イ)トリアルキルアルミニウム、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリn-プロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなど、

(ロ)アルキルアルミニウムハライド、例えばジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムフルオリドなど、(ハ)アルキルアルミニウムハイドライド、例えばジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなど、(ニ)アルキルアルミニウムシロキンド、例えばジメチルアルミニウム(トリメチルシロキンド)、ジメチルアルミニウム(トリメチルシロキンド)、ジエチルアルミニウム(トリメチルシロキンド)など、(ホ)テトラアルキルアルモキサン、例えばテトライソブチルアルモキサン、テトラエチルアルモキサンなどがある。これらを各群内および(または)各群間で適度混合して用いることも可能である。

#### 成分(mv)

成分(mv)はルイス酸である。特に好ましくは、成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換可能なルイス酸が用いられる。

【0050】(イ)ルイス酸、特に成分(A)をカチオンに変換可能なルイス酸、としては、種々の有機ホウ素化合物、金属ハロゲン化合物等が例示される。具体的には、(イ)有機ホウ素化合物、例えばトリフェニルボウ素、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボウ素、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボウ素等、(ロ)金属、例えばアルミニウム、マグネシウム等、のハロゲン化合物、例えば塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、塩化臭化マグネシウム、臭化臭化マグネシウム、塩化マグネシウムハイドロキシド、臭化マグネシウムハイドロキシド、塩化マグネシウムアルコキシド、臭化マグネシウムアルコキシド等が例示できる。

【0051】この中で好ましいものとしては、有機ホウ素化合物が挙げられ、さらに好ましいものとしては、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボウ素が挙げられる。

【0052】ルイス酸のあるものは、「成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換することが可能なイ

オン性化合物」として、成分(vv) (詳細後記)と捉えることもできる。従って、「ルイス酸」および「成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物」の両者に属する化合物は、いづれか一方に属するものと解することとする。

#### 成分(vv)

成分(vv)は、イオン性化合物、好ましくは成分(A)と反応して成分(A)をカチオンに変換可能なイオン性化合物である。これらは、本発明では、一般式(III)で表わされるものが特に好ましい。

【0053】

[K]<sup>+</sup>[A]<sup>-</sup>

(III)

ここで、Kはイオン性のカチオン成分であって、例えばカルボニウムカチオン、トロピリウムカチオン、アンモニウムカチオン、オキシニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスフォニウムカチオン等が挙げられる。また、それ自身が還元されやすい金属の陽イオンや有機金属の陽イオン等も挙げられる。これらのカチオンの具体例としては、(イ)トリフェニルカルボニウム、ジフェニルカルボニウム、シクロヘプタトリエンニウム、インデニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、N,N-ジメチルアニリニウム、ジプロピルアンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、トリフェニルホスホニウム、トリメチルホスホニウム、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウム、トリ(メチルフェニル)ホスホニウム、トリフェニルスルホニウム、トリフェニルオキシニウム、トリエチルオキシニウム、ピリリウム、および銀イオン、金イオン、白金イオン、銅イオン、パラジウムイオン、水銀イオン、フェロセニウムイオン等がある。

【0054】上記の一般式(III)におけるAはイオン価eのアニオン成分であり、成分(A)が変換されたカチオン種に対して対アニオンとなる成分(一般には非配位)であって、例えば、有機ホウ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオン、有機ガリウム化合物アニオン、リン化合物アニオン、ヒ素化合物アニオン、アンチモン化合物アニオンなどが挙げられる。具体的には、(イ)テトラフルオロボウ素、テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)ボウ素、テトラキス(3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)ボウ素、テトラキス(3,5-ジ(1-ブチル)フェニル)ボウ素、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボウ素、(ロ)テトラフルオロアルミニウム、テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)アルミニウム、テトラキス(3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)アルミニウム、テトラキス(3,5-ジ(1-ブチル)フェニル)アルミニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウム、(ハ)テトラフルオロガリウム、テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)ガリウム、テトラキス(3,5-ジ(トリフルオロ

(10)

特開平 8-27237

17

メチル)フェニル)ガリウム、テトラキス(3,5-ジ(メチル)フェニル)ガリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガリウム、(ニ)ヘキサフルオロリン、(ホ)ヘキサフルオロヒ素、(ヘ)ヘキサフルオロアンチモン、(ト)デカボレート、ウンデカボレート、カルバドデカボレート、デカクロロデカボレート等のアニオンが例示される。好ましくは、有機ホウ素化合物アニオン、さらに好ましくは、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素アニオンが挙げられる。

<成分(C)>本発明で使用される触媒は、成分(A)および(B)以外の目的成分の共存を排除しないことは例示したところである。そのような成分の代表例は微粒子状担体(成分(C))および有機アルミニウム化合物(詳細後記)であって、そのような成分を含む触媒は、本発明の触媒の好ましい一態様をなすものである。

【0055】成分(C)は、微粒子担体である。前述の成分(A)および成分(B)は、好ましくは下記の成分(C)に担持させて、使用することができる。ここで、「担持」は含浸を包含するものである。

【0056】成分(C)の微粒子担体は有機および無機のみずれであってもよい。有機化合物担体である場合の具体例としては、(イ)α-オレフィン重合体、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-ヘキセン-1共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、プロピレン-ヘキセン-1共重合体、プロピレン-ジビニルベンゼン共重合体等。(ロ)芳香族不飽和炭化水素重合体、例えばポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体等。および(ハ)塩基含有重合体、例えばポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエチレンテトラレート、ポリカーボネート等が例示される。無機担体である場合の具体例としては、(イ)無機酸化物、例えば $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $ZnO$ 、 $BaO$ 、 $ThO_2$ 、 $SiO_2-MgO$ 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 $SiO_2-TiO_2$ 、 $SiO_2-V_2O_5$ 、 $SiO_2-Cr_2O_3$ 、 $SiO_2-TiO_2-MgO$ 等、(ロ)無機ハロゲン化物、例えば $MgCl_2$ 、 $AlCl_3$ 、 $MnCl_2$ 等、(ハ)無機の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、例えば $Na_2CO_3$ 、 $K_2CO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $BaSO_4$ 、 $KNO_3$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 等、(ニ)無機の水酸化物、例えば $Mg(OH)_2$ 、 $Al(OH)_3$ 、 $Ca(OH)_2$ 等が例示される。

【0057】これらの担体は、0.006~10μmの細孔の容積が通常0.1cc/g以上、好ましくは0.3cc/g以上、さらに好ましくは0.8cc/g以上

18

上に存在するものが用いられる。特に0.05~2μmに存在する細孔の容積の和が、0.006~10μmの範囲に存在する全細孔の細孔容積の総和の50%以上あるものがある等である。

【0058】担体の粒子径は任意であるが、一般には1~3000μm、好ましくは5~2000μm、さらに好ましくは10μm~1000μmの範囲である。

【0059】これらのうちで、好ましいものは、0.006~10μmの細孔の容積の総和が1.0cc/g以上存在し、しかも0.05μm~2μmの細孔の容積の和が0.006μm~10μmの範囲の全細孔の細孔容積の総和の50%以上有する有機化合物担体であって、特に好ましくは、そのようなα-オレフィン重合体である。

<他の任意成分>上記の成分(A)および成分(B)、あるいは成分(A)、(B)および(C)とともに併用可能な任意成分としては、例えば有機アルミニウム化合物が例示される。そのような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリ低級アルキルアルミニウム、ジ低級アルキルアルミニウムモノハライド、モノ低級アルキルアルミニウムジハライドおよび低級アルキルアルミニウムセスキハライド、ならびにこれらの低級アルキル基の一部がフェノキシ基と置換したもの、たとえばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジメチルアルミニウムクロリド等が例示される。

【触媒の調製】本発明の触媒は、後述の方法により調製することができる。触媒が成分(A)および(B)からなるものであるときは、両成分の充分な接触を実現する任意の手段で両成分を接触せしめられ。

【0060】触媒が成分(A)、(B)および(C)からなるものである場合の成分(A)および(B)を成分(C)に担持させる方法としては、成分(A)および(B)を可溶化するための不活性溶媒を用い、成分(A)および(B)を成分(C)に含浸させて両成分を担持させる方法が特に好ましい態様である。そのときの不活性溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカリン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロプロパンおよびクロロベンゼン等が用いられる。含浸状態における不活性溶媒の残存量は任意であって、使用した微粒子状担体(成分(C))の細孔容積によっても異なるが、含浸後の成分(C)に対して一般には0~70重量%、好ましくは0~50重量%である。70重量%を越えると含浸した成分(C)が独立した粒子状態を保持せず、凝集やスラッジのような状態となり、次に行なう重合が安定に進行しなかったり、成分(C)中に含浸されてない触媒成分が存在し、予備重合により超微粒子の予備重合触媒が生成して気相で好ましくない。尚、不活性溶媒の残存量は、気相予備重合時の活性に影響し、5重量%程度以上

残存した方が気相予備重合制御が容易である。

19

〔0061〕上記の含浸操作は不活性雰囲気下で過常実施されるが、操作時の温度は $-78^{\circ}\text{C}$ ～ $100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-78^{\circ}\text{C}$ ～ $50^{\circ}\text{C}$ 、の範囲内で実施される。含浸工程に要する時間は任意であるが、一般には24時間以内、好ましくは10時間以内、である。成分(A)、成分(B)および成分(C)の使用量は任意であるが、一般には成分(C)1gに対して成分(B)0.1gから10g、好ましくは0.3gから5g、の範囲である。0.1g以下では、固体触媒あたりの活性が充分に得られず、また10g超過では含浸されない成分(B)が始立した粒子として残ってしまい、その粒子が成分(A)と組み合されて活性も発現して微粒化ポリマーを生成するため好ましくない。成分(A)の使用量も任意であるが、一般には成分(B)のアルミニウム原子あたりモル比で1～10、900、好ましくは10～3000、さらに好ましくは30～1000、範囲である。成分(B)がルイス酸またはイオン性化合物の場合は、成分(B)/成分(A)で、0.1～1000、好ましくは0.5～100、さらに好ましくは1～10、である。〔0062〕また、上記で得られた成分(A)および(B)からなる含浸固体成分は、そのまま、あるいは好ましくは気相条件下でオレフィンと接触させて重合させるため好ましくない。成分(A)の使用量も任意であることからなる予備重合に付したのち、触媒として用いることができる。固体成分が予備重合に付したものである場合には、予備重合に使用するモノマーとしては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、およびこれらの混合物がある。また、予備重合時には分子重制御のために必要に応じて水を共存使用することも可能である。予備重合は、 $-78^{\circ}\text{C}$ ～ $100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-78^{\circ}\text{C}$ ～ $50^{\circ}\text{C}$ 、の範囲で行なう。予備重合時間は、1分～24時間、好ましくは5分～10時間、の範囲であり、予備重合量は、成分(C)中に成分(A)および成分(B)を含浸させて得られた含浸固体成分1グラムあたり0.01グラム～500グラム、好ましくは0.1グラム～100グラム、さらに好ましくは0.2グラム～30グラム、の範囲である。0.01グラム以下では気相予備重合の効果があらわれず、本発明

(11)

特開平8-27237

20

\* 含の隙に固体触媒から成分(A)および成分(B)の触媒成分が脱離して微粒化ポリマーが生成するために好ましくない。500グラム以上の予備重合量では、反応物は固体触媒というよりむしろポリマーに溶し、本重合における活性が低下するばかりでなく、触媒の取り扱い(フイード手法や触媒タンクの構造等)も難しくなるため好ましくない。

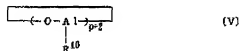
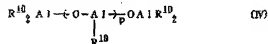
【触媒の使用/オレフィンの重合】(その1)

本発明の方法は、触媒を用いる溶媒重合に適用されるのはもちろんであるが、実質的に触媒を用いない液相無触媒重合、気相重合、溶融重合にも適用される。また連続重合、回分式重合に適用される。溶媒重合の場合の溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、ペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の飽和脂肪族または芳香族炭化水素の単独あるいは混合物が用いられる。なお、これらの重合のうち、特に気相重合において本発明のプロピレンブロック共重合の製造法による固体触媒による効果は著しい。重合温度は $-78^{\circ}\text{C}$ ～ $200^{\circ}\text{C}$ 程度、好ましくは $-20^{\circ}\text{C}$ ～ $100^{\circ}\text{C}$ 、である。反応系のオレフィン圧には特に制限がないが、好ましくは常圧～50kPa/cm<sup>2</sup>・Gの範囲である。また、重合に際しては公知の手段、例えば温度、圧力の測定あるいは水の導入により分子重調節を行なうことができる。重合に際し、成分(A)および成分(B)からなる触媒と重合モノマーが存在すれば重合可能であることは言うまでもないが、重合活性の向上や触媒抜毒防止の目的で、有機アルミニウム化合物を共存させて使用することも可能である。

〔0063〕そのような有機アルミニウム化合物の具体例としては、 $\text{R}^1_{3-n}\text{AlX}_n$ または $\text{R}^1_{3-n}\text{Al}(\text{O}^-\text{R}^2)_n$ 。(ここで、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は同一または異なるてもよい炭素数1～20程度の炭化水素残基または水素原子、 $\text{R}^2$ は炭素数1～20程度の炭化水素残基、 $\text{X}$ はハロゲン、 $n$ および $m$ はそれぞれ $0 \leq n < 3$ 、 $0 < m < 3$ の数)あるいは下記の一級式〔IV〕または〔V〕で表わされるものがある。

〔0064〕

【化5】



(ここで、 $p$ は0～50、好ましくは2～25、の数であり、 $\text{R}^1$ は炭化水素残基、好ましくは炭素数1～10、特に好ましくは炭素数1～4、のもの、を示す。) 具体的には、(イ)トリメチルアルミニウム、トリエチ

ルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、(ロ)ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブ

(12)

特開平8-27237

21

チルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのアルキルアルミニウムハライド、(ハ)ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド、(ニ)ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのアルミニウムアルコキシド、(ホ)メチルアルモキシサン、エチルアルモキシサン、イソブチルアルモキシサン、メチルイソブチルアルモキシサンなどのアルモキシサンなどが例示される。これらを複数

複混合して用いることも可能である。これらのうち、トリアルキルアルミニウム、アルモキシサンが好ましい。  
【0065】本発明の成分(A)、成分(B)ならびに成分(C)および任意成分である有機アルミニウム化合物以外に、加えることが可能な他の成分としては、例えばH<sub>2</sub>O、メタノール、エタノール、ブタノール等の活性水素含有化合物、エーテル、エステル、アミン等の電子供与性化合物、ホウ酸フェニル、亜リン酸フェニル、テトラエトキシシラン、ジフェニルジメチルシラン等のアルコキシ含有化合物を例示することができる。

【触媒の使用/オレフィンの重合】(その2)  
本発明のプロビレン/ブロック共重合体は、本発明による触媒の存在下、重合工程(1)を実施し、次いで前記触媒ならびに重合工程(1)による重合体の存在下に重合工程(2)を実施することによって製造される。従って、重合工程(1)は前記重合工程となる。この工程は、本発明に従って、ゴム状重合体の製造工程である。

【0066】触媒の形成  
前記の触媒および必要に応じて添加される成分を、一時にあるいは段階的に、重合系内であるいは重合系外で、触媒させることによって、本発明の方法に用いられる触媒が形成される。

【0067】重合工程(1)  
前記重合工程である重合工程(1)は、プロビレンと、エチレンおよび炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも一種のコモノマーを重合系に導入して、エチレンおよび4~20の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも一種のコモノマーの含量(モル比)が20~100、好ましくは30~80、更に好ましくは30~70、のプロビレン/エチレン及び(又は)炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィン共重合体を一段または多段で得る工程である。この工程では、全重合量の5~70重量%、好ましくは10~50重量%、さらに好ましくは10~40重量%に相当する量を形成させる。

【0068】重合工程(1)の重合温度は、0~90℃、好ましくは20~70℃、程度である。重合圧力は1~50 Kg/cm<sup>2</sup> Gの範囲で通常用いられる。

22

# 【0069】重合工程(2)

後述工程である重合工程(2)は、重合工程(1)に引きつづいて、触媒ならびに重合工程(1)による重合体の存在下に、すなわち、重合工程(1)での重合活性、即ち重合触媒の一部を利用して、プロビレンの結晶性単独重合体、またはプロビレンと、エチレンおよび炭素数4~20、好ましくは4~10、の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも一種のコモノマーとの、該コモノマー含量が10重量%以下、好ましくは5重量%以下、のプロビレン共重合体を、全重合体の30~95重量%、好ましくは50~90重量%、さらに好ましくは60~90重量%、に相当する量を形成させる工程である。

【0070】重合工程(2)でプロビレン-エチレン共重合体中のコモノマー含量が10重量%を越えると、得られる共重合体の弾性が低下し、低結晶性重合体の副生量が大幅に増大する。また、重合割合が上記範囲の下限未満では、やはり低結晶性重合体の副生量が増加する。一方、重合割合が上記範囲の上限を越えると、ブロック共重合体の目的である耐衝撃強度の向上効果が現れなくなる。

【0071】重合工程(1)から重合工程(2)に移る際に、重合工程(1)で利用したモノマーガス及び溶媒により分子量調節剤、例えば水素ガス、をバージしてから重合工程(2)に移ることが好ましい。

【0072】重合工程(2)では、分子量調節剤を使用しても使用しなくてもよい。

## 【ブロック共重合体】

<前記重合体>本発明の重合工程(1)で得られる重合体の特徴は、冷キレシエン抽出により得られる該重合体の共重合比( $r_p$ ,  $X_{r_{10}}$ )が2.0以下、好ましくは1.0以下、であることである。モノマーの反応比はプロビレンとエチレンの共重合の場合、K. Soga, *Macromol. Chem.* 191, p2854 (1990)と同様に、 $r_p = 2$  [PP] / [PE]  $X_{r_{10}} = 2$  [E]  $X_{r_{10}}$  / [PE] の式(ただし $X_{r_{10}}$ =プロビレン/エチレン(溶媒中の仕込みモル比))に従って算定したときの $r_p$ と $X_{r_{10}}$ の積である。尚、溶媒中のプロビレンの溶解量はKessmの式(Y.V. Kessm, "Isospecific polymerization of Olefins with Heterogeneous Ziegler-Natta catalysts" p.3(1985))により算定した。この際 $r_p \times X_{r_{10}}$ の値が2.0以下、好ましくは1.5以下、に入っていることが必要である。

【0073】また、重合工程(1)による該重合体の数平均分子量は、20,000以上、好ましくは50,000以上、である。20,000より小さいと、耐衝撃性の改良効果が少く、本発明の目的の効果を達成することができない。

<後記重合体>重合工程(2)で得られる重合体は、<sup>13</sup>C-NMRの測定による[mm]トリアド分率が0.8

(13)

特開平6-27237

23

0以上あるいは〔rr〕トリアドが0、80以上の値を示す立体的規則性のものである。ポリマーの<sup>13</sup>C-NMRスペクトルによる〔mm〕あるいは〔rr〕は、日本臨字製J E O L、F X-200を用い、測定温度130℃、測定周波数50、1MHz、スペクトル幅8000Hz、パルス繰り返し時間2、0秒、パルス幅7μ秒、積算回数10000~50000回の条件で行なったものである。また、スペクトルの解析は、A.ZambelliのMacromolecules, 21 617(1988)及び朝倉節郎の高分子学会予稿集35(8)2408(1987)に基づいておこなった。

【0074】ここで、トリアドの〔mm〕分率あるいは〔rr〕分率とは、α・オレフィン重合体における単量体単位で立体構造の最小単位である「トリアド」、すなわち「三量体単位」、がとり得る三つの立体異性構造体、すなわち〔mm〕（アイソタクチック）、〔mr〕（ヘチタクチック）及び〔rr〕（シンジオタクチック）の総数x中で、〔mm〕あるいは〔rr〕構造をとっているトリアドの数yの割合（y/x）をいうものである。

【0075】重合工程（2）による該重合体の数平均分子量（M<sub>n</sub>）は20、000ないし200、000である。M<sub>n</sub>が20、000より小さいと、溶融時の粘性が不十分となって成型が難しく、また200、000を超えると、不良明が顕著とする高粘性を保持できなくなる。好ましいのは、30、000から100、000の間である。

【0076】また、得られるポリマーの分子量分布は、本

添加剤： 2、6-ジメチルフェノール 0、10重量％  
RA1010（チバガイギー製） 0、05重量％

#### 測定及び評価法

##### （a）曲げ弾性率

幅25mm、長さ80mmの試験片を切削加工し、JIS K7203に準拠してインストロン試験機を用いて測定した。

##### （b）アイゾット衝撃強度

耐衝撃強度はJIS K7110に準じて、厚さ2mmの試験片を三枚重ねて、23℃のノッチ付きアイゾット衝撃強度を測定した。

##### 【0078】

##### 【実施例】

##### <実施例1>

##### 成分(A)の製造

ジメチルシリレンビス（2-メチルインデンル）ジクロロニウムジクロリドを以下の方法で製造した。

【0079】500mlガラス製反応器中で、2-メチルインデン4、3g（33mmol）を80mlのテトラヒドフランに溶解させ、冷却下、n-ブチリチウムの1、6Mヘキサン溶液21mlをゆっくりと反応器内に滴下した。室温で1時間攪拌後、再び冷却し、ジメチルジクロロシラン2、1gをゆっくりと滴下し、室温で12時間攪拌後、50mlの水を添加し、容積を分別、乾

24

\*ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）の測定によるM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>の比が3、5以下、好ましくは1~2、8、の範囲にある。一般に、メタセレン化合物とアルモキサンからなる触媒で得られる重合体は、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が3、5以下のものである。3、5を超えるものは、相対的に低分子量物が増加するため、副生成物が増加したり、剛性を高くしにくいため、好ましくない。【0077】尚、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）の測定は、既述前、九龍発行の「ゲルパーミエーションクロマトグラフィー」に従って行なった。すなわち、分子置換度の標準ポリスチレン（東洋ソーダ製数分散ポリスチレン）を使用し、ユニバーサル法により、数平均分子量（M<sub>n</sub>）及び重量平均分子量（M<sub>w</sub>）に換算し、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>の値を求めた。測定は、ウォーターズ社製150C-A-LC/GPCを用い、カラムは昭和薬工製AD80M/Sを3本使用した。サンプルは、α-ジクロロベンゼンに0、2wt%に希釈したもの、200μl使用した。測定は140℃、流速1ml/minで行った。

20 <実用物性測定>以下の各実施例における重合体の実用物性は、各実施例で得られた重合体に下記添加剤を配合した後、内容積60mlの条件で製膜した製膜のプラスチックに表1に示す組成で230℃、回転数60rpmの条件で6分間溶融混練した。得られた混合物を230℃の条件でプレス成形して、厚み2mmのシートを作成した。このシートより各種試験片を切り出して物性評価に供した。

30 操してジメチルビス（2-メチルインデンル）シラン3、5gを得た。

【0080】上記方法で得たジメチルビス（2-メチルインデンル）シラン3、5gをテトラヒドフラン7、0mlに溶解し、冷却下、n-ブチリチウムの1、6Mヘキサン溶液13、9mlをゆっくりと滴下した。室温で3時間攪拌後、四塩化シロコニウム2、6g（11mmol）/テトラヒドフラン60ml溶液にゆっくりと滴下し、5時間攪拌後、塩化水素ガスを吹き込んだ後、乾燥させた。続いて、塩化メチレンを加えて可溶分を分別し、底温にて結晶化させて、0、45gの褐色粉末を得た。

40

##### 【0081】成分(B)の製造

成分(n)であるメチルイソブチルアルモキサンを下記の方法で製造した。

【0082】充分に遠置換化した銅板及び逆流コンデンサー付の1000ミリリットルフラスコに、銅水及び硫酸素したトルエン100ミリリットルを導入した。次いで、2本の滴下ローレットの一方に、トリメチルアルミニウム0、72グラム（10ミリモル）、トリイソブチルアルミニウム1、96グラム（10ミリモル）をトルエン50ミリリットルに希釈し、他の一方に酸水素含有の

(14)

待間平8-27237

25

トルエンを導入し、30℃の条件下で混合アルミニウム溶液及び飽和食塩水含有トルエンをA1及びH2Oを等モルずつ3時間かけてフィードした。フィード終了後、50℃に昇温し2時間反応させた。反応終了後、溶媒を減圧留去して、9グラムの白色固体を得た。得られた白色固体をトルエンに希釈し、<sup>1</sup>H-NMRの測定の結果、ケミカルシフト174 ppm、半値幅5844 Hzのスペクトルを示した。

#### 【0083】触媒の製造

成分(C)としてアクリル製の多孔質ポリプロピレンパウダー（商品名：「Accurel」）200~400 μm分級品を使用した。このパウダーの細孔径0.05 μm~2.0 μmの間の細孔径は1.89 cc/g、0.006 μm~1.0 μmの間の細孔径は2.54 cc/gであった。

【0084】充分に窒素置換した300 ml フラスコに、成分(C)として上記のアクリル製の多孔質ポリプロピレン10グラム及び成分(B)として上記で合成したメチルシロキシアルコキシラン約3.6グラム(0.045モル)をトルエン40 mlに溶解して導入した。次に成分(A)として上記で合成したジメチルシリルビス(2-メチルインデン)シロコニウムジクロリド4.2ミリグラム(0.044ミリモル)を0℃冷却条件下で15分かけて導入した。導入後、10℃以下に保ちながら攪拌しながら窒素気流下でトルエンを2時間留去し、ポリプロピレン粒子が独立して流動するようにした。その一部を抜き出し、50℃で減圧乾燥させたところ1.2重量%の重量減少をおこし、冷却トラップ中にはトルエンが回収された。

【0085】上記で得た金属錯体をプロピレンを大気圧下、流通系で予備重合を行なった。予備重合は、氷水で冷却しながら、プロピレンガス流量を制御しつつ、10~20℃の間で30分間実施した。重合温度制御は、氷水冷却部他、流通系及び予備重合器と窒素との混合比を変えることで行なった。予備重合終了後、固体を回収した結果、11.5グラムの固体が得られた。この固体中の成分(A)の含有率は1.58ミリグラム/グラムであった。従って成分(A)あたりの予備重合収率は約290グラム/成分(A)であった。

#### プロピレン/エチレン共重合の製造

内容積1.5リットルの攪拌式オートクレーブに、充分に脱水及び窒素置換した食塩水100グラムを導入した後、オートクレーブ内を30℃に昇温し、プロピレン置換した。次いで上記で得た固体触媒（予備重合ポリマーを含む）を2グラム導入し、プロピレン/エチレン=4/1（モル比）の混合ガスを導入し、圧力=7 Kg/cm<sup>2</sup> Gで30分間重合工程(1)を実施した。次いで、系内のガスをバージし、プロピレン/エチレン=系内置換した後、水を20℃で添加し、プロピレン圧力を9 Kg/cm<sup>2</sup> Gに昇圧し、40℃で1.5時間、気相で重合

26

工程(2)を実施した。重合終了後、固体を回収し、多量の水で食塩を洗い流した後、乾燥させたところ、5.6.5グラムのプロピレン/エチレン共重合体を得た。嵩密度は0.35 (g/cc)、MFRは32.2 (g/10分)であった。

【0086】キシレン300ミリリットルに得られた重合体2グラムを加え、130℃に加熱して溶解させた後、一晩かけて23℃に冷却した後、不溶分を濾別してキシレン可溶分を回収した結果、4.2.6重量%の前設重合体（プロピレン/エチレン共重合体）を得た。冷キシレン可溶分の共重合性比は $r_1 r_2 = 1.20$ であり、エチレン含有率は6.2.5重量%であった。数平均分子量は105,000、Q値は2.88であった。

【0087】得られたプロピレン/エチレン共重合体の曲げ弾性率は8,700 Kg/cm<sup>2</sup>、アイゾット衝撃強度は10.5 (Kg·cm/cm<sup>2</sup>)であった。

【0088】キシレン不溶分のポリマー融点は142℃、[ $\eta$ ]トリアドは0.91であった。

#### <比較例-1>

##### プロピレン/エチレン共重合体の製造

内容積1.5リットルの攪拌式オートクレーブに、充分に脱水及び窒素置換した食塩水100グラムを導入した後、オートクレーブ内を40℃に昇温し、プロピレン置換した。次いで上記で得た固体触媒を2グラム導入し、プロピレンを昇圧し、9 Kg/cm<sup>2</sup> Gで1.5時間重合工程(1)を実施した。次いでプロピレンをバージした後、温度を30℃に下げ、プロピレン/エチレン=1/4（モル比）の混合ガスを導入し、圧力=7 Kg/cm<sup>2</sup> Gで30分間重合工程(2)を実施した。重合終了後、実施例-1と同様の後処理を行ない重合体を評価した。結果は表-1に示される通りであった。

#### <実施例-2.3>

##### プロピレン/エチレン共重合体の製造

固体触媒2グラムの他に、系内アクリル製メチルアルコキシランを0.1グラム、あるいはトリメチルシリルビス(2-メチルインデン)シロコニウム0.14グラムをトルエン1ミリリットルに希釈して導入する以外は、全て実施例-1と同条件で重合操作を行なった。結果は表-1に示される通りであった。

#### <実施例-4>

##### 成分(A)の製造

ジメチルシリルビス(2-メチルテトラヒドロインデン)シロコニウムジクロリドの合成

実施例-1で得たジメチルシリルビス(2-メチルインデン)シロコニウムジクロリド0.5グラムをジクロロメタン250ミリリットルに溶解し、これを1.0リットルオートクレーブに導入し、酸化白金0.5グラムをいれて導入した後、水を50 Kg/cm<sup>2</sup> Gに昇圧し、30℃で4時間加水反応を実施した。反応終了後、スラリーを透過し白金触媒を分離した後、溶媒を留

27

去した。生成物をトルエン200ミリリットルに溶解した後、約50ミリリットルに濃縮し、-20℃で一晩放置して得られた結晶を濾別し、乾燥させた結果、0.2グラムの目的生成物を得た。

#### 固体触媒の製造

成分(A)としてアクリル製の多孔質ポリプロピレンパウダー（商品名アキュレル）（ $<200\mu\text{m}$ ）を10グラム用い、東ソーアクリル樹脂MMAO（タイプ3）をA1原子換算で0.1モル、上記で得たジメチルシリレンビス（2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロインデン）ジルコニウムジクロロド4,4,4,4-ミミグラム（0.1ミリモル）をトルエン希釈液で逐次的に添加した後、遠赤光流下でトルエンを1時間留去して目的の固体触媒を得た。この触媒中には、成分(A)が1.88ミリグラム/グラム含まれていた。

#### プロピレンブロック共重合体の製造

上記で得た固体触媒1グラムを用い、水素20ccを使用しない以外は全て実施例-1と同一条件で重合操作を行なった。結果は表-2に示される通りである。

＜実施例-5～9＞兩段重合のプロピレン、エチレン、ヘキセンの使用量、重合温度、重合時間、重合工程（2）の重合時間を表-2のように変更する以外は全て実施例-1と同一条件で重合操作を行なった。結果は表-2に示される通りである。

#### ＜実施例-10＞

#### プロピレンブロック共重合体の製造

10リットルの脱特級付オートクレーブに、n-ヘプタン3リットル、東ソーアクリル樹脂MMAOをA1原子換算で50ミリモルおよび実施例-4で合成したジメチルシリレンビス（2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロインデン）ジルコニウムジクロロド6マイクロモルを室温で導入した。

【0089】重合工程（1）としてプロピレンを120

(15)

特開平8-27237

28

g/Hr、エチレンを180g/Hrの速度で20分間30℃条件下でフィードした。フィード終了後、1時間残重合を行なった。次いで、モノマーをバージした後、窒素ガスで3回置換した。次に、n-ヘプタンを2リットル追加し、プロピレンを800g/Hrの速度で80分/35℃条件下でフィードした。フィード終了後、3時間重合を継続した。重合終了後、BuOHを40ml追加し30分反応させた後、スラリーを回収し、スチームストリッピングにより溶剤を留去し乾燥させた結果、210グラムのポリマーを回収した。MFRは4.5、冷キレン抽出量は4.4、2重畳%、冷キレン抽出分中のエチレン含量は50重畳%、 $r_E r_P = 0.92$ 、数平均分子量は89,000、Q値は2.20であった。キレン不溶分の融点は153℃、[ $\eta$ ]トリアッドは0.965であった。曲げ弾性率は7,500Kg/cm<sup>2</sup>G、アイゾット衝撃強度は23℃では破壊されず、-30℃で6.5Kg/cm<sup>2</sup>の値を示した。また、得られたシートは1カ月放置しても、表面ベタツキが発生しなかった。

＜比較例-2＞工程の実施順序を逆にする以外は全て実施例-10と同一条件で重合操作を行なった。その結果、プロピレンブロック共重合体が300グラム回収された。MFRは15.8、冷キレン抽出分は5.4、5重畳%、冷キレン可溶分のエチレン含量は25.5重畳%、 $r_E r_P = 1.85$ であった。数平均分子量は55,300、Q=2.56であった。キレン不溶分の融点は152.3℃、[ $\eta$ ]トリアッドは0.960であった。曲げ弾性率は5,600Kg/cm<sup>2</sup>G、アイゾット衝撃強度は-30℃で2.3Kg/cm<sup>2</sup>の値を示した。

【0090】

【表1】

30



29

表-1

原料純度 (成分) (純度)	定容成分	和成成分 (g/100g) (g/100g)	濃度 (g/100g) (g/100g)	MP R (分) (分)	溶け出し分 合計 エチレ ン含量 (%)	融点 T <sub>g</sub> P (℃)	融点 T <sub>g</sub> P (℃)	組付特性 単位 (kg/cm <sup>2</sup> )	アイソット 相変換度 (℃) (kg/cm <sup>2</sup> )			
実測値 -1	28 (3.1kg)	無	17.400	0.15	82.2	42.8	43.5	1.20	143C	0.91	8.700	12.3
比較例 -1	28 (3.1kg)	無	12.600	0.36	27.5	27.5	32.4	1.30	143C	0.82	6.300	5.1
実測値 -2	28 (3.1kg)	無 0.1g	31.500	0.37	25.2	45.3	66.2	1.11	143C	0.82	2.400	13.5
実測値 -3	28 (3.1kg)	無 0.1g	24.500	0.38	38.1	40.1	62.0	1.38	141C	0.90	2.200	10.5

[表2]

(15)

30

特開平8-27237

[0091]

(17)

特開平8-27237

31

32

表-2

	前 象 重 合			重合工程(2)		重合活性 ( $\text{g/g} \cdot \text{h}$ )	重合度 ( $\text{g/g}$ )	MFR ( $\text{g}/10$ 分)	冷却時の 出量/ 170℃/分	融点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	曲げ弾性 率 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	アイソット 衝撃強度 ( $23^{\circ}\text{C}$ ) ( $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$ )
	時間	$\text{g}/\text{h}$ ( $170^{\circ}\text{C}$ )	温度	時間	温度							
実施例 -4	0.5h	1/6/0	30	1.5h	40 $^{\circ}\text{C}$	41.600	0.41	11.0	33.5/ 68.1	145	10.600	14.7
実施例 -5	0.5	1/3/0	30	1.5	40	38.600	0.36	20.3	32.6/ 60.4	144	10.400	13.8
実施例 -6	0.5	1/2/0	30	1.5	40	33.000	0.36	27.5	31.5/ 52.2	144	10.700	12.5
実施例 -7	0.5	1/4/0.05	30	1.5	40	33.300	0.35	12.5	41.2/ 66.6	143	10.100	14.4
実施例 -8	0.5	1/4/0	40	1.5	40	47.700	0.36	27.0	40.8/ 71.4	145	9.500	15.3
実施例 -9	0.25	1/4/0	30	3.0h	40	42.000	0.42	8.5	48.5/ 67.5	148	11.600	9.5

[0092]

【発明の効果】本発明によれば、耐衝撃性の改良された  
プロピレンブロック共重合体が、微粒子の発生や粒子の

凝集、反応器等への付着等の問題を起こさずに得ること  
ができることは「発明の概要」の項において簡記したと  
ころである。